

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTÁ 8, COLOMBIA

Teléfono: (57-1) 347 3611
Telefax: (57-1) 211 8650
(57-1) 700 4814
Fax in U.S.A.: (1-305) 675 7743

Señor Director
DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 08-080284- -00005-0000
Fecha: 2012-08-14 16:27:30 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 40

Trámite : 011
Evento : 379
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. **08.080.284**
Asunto : REGISTRO - PATENTE PCT **SOLUCIONES ACUOSAS QUE COMPRENDEN CIANURO DE METAL PARA LOS PROCESOS DE CIANURO PARA EXTRAER ORO Y PLATA**
Solicitante : **BASF SE**
Clase : C01C 3/08, C22B 011/008, C22B 3/44
Fecha de Solicitud : 01 de agosto de 2008

1. Yo, Luz Clemencia DE PÁEZ, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante de la patente de la referencia, de conformidad con la sustitución de poder otorgada a mí por el doctor Emilio FERRERO, me refiero al oficio No. **7720** notificado por fijación en lista del 18 de mayo de 2012.

2. Mediante oficio No. **7720** se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Las observaciones realizadas en el oficio son las siguientes:

2.1 De la solicitud de patente

2.1.1 Reivindicaciones

De manera resumida el Examinador ha expuesto lo siguiente:

- Reivindicación 1: no es clara porque utiliza términos indefinidos los cuales son imprecisos y no permiten distinguir la invención del estado de la técnica.

- Reivindicación 1: La expresión "óxido mezclada" no indica a que hace referencia por lo cual esta reivindicación no es clara.

2.1.2 Descripción

El Examinador establece que la descripción no es clara porque presenta errores de digitalización que deben ser corregidos.

2.2 Análisis de patentabilidad

2.2.1 Nivel inventivo

Para la evaluación de este requerimiento se emplea el documento D1: US 20040197256 y el documento D2: US 4687559. El Examinador afirma que la reivindicación 1, y las reivindicaciones dependientes 2-3 carecen de nivel inventivo a la luz de la combinación de las enseñanzas de dichos documentos.

3. Respuesta a las objeciones

De este modo y con el objeto de atender las objeciones arriba mencionadas, se desea presentar las siguientes modificaciones, aclaraciones y argumentos:

3.1 Modificación de una solicitud en trámite

De acuerdo con el artículo 34 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, donde se establece que la modificación de una solicitud es posible en cualquier momento del trámite mientras no implique una ampliación de la solicitud inicial, me permito presentar un nuevo pliego reivindicatorio conformado por 4 reivindicaciones.

Específicamente las expresiones señaladas por el Examinador como imprecisas han sido modificadas. Adicionalmente la expresión "óxido mezclada" se ha cambiado por "óxido mixto" la cual es conocida en el arte y hace referencia a óxidos con mas de un elemento en su parte catiónica.

Así entonces, consideramos que las modificaciones efectuadas son suficientes para aclarar la materia reivindicada y las mismas deben tenerse por sustentadas en la descripción, de acuerdo con el conocimiento de una persona medianamente versada en la materia.

Por lo anterior, es posible establecer que el pliego reivindicatorio define claramente el proceso de preparación de soluciones acuosas de cianuro de metal.

En consecuencia, se han atendido las recomendaciones del Examinador con respecto a las objeciones de claridad. Por lo tanto, se solicita atentamente tener en cuenta este nuevo pliego reivindicatorio para el análisis de patentabilidad de la solicitud.

Adicionalmente, se presenta el capítulo descriptivo corregido de la presente solicitud en el cual se han tenido en cuenta los errores de digitación del mismo, los cuales han sido enmendados. Estas correcciones no representan una ampliación de la materia descrita en el mismo. Por lo cual se solicita amablemente tener en cuenta este nuevo capítulo descriptivo corregido para el análisis de patentabilidad.

3.2 Argumentos a favor de la patentabilidad de la presente solicitud

Con el fin de demostrar que la presente solicitud cumple con el requerimiento de nivel inventivo, se pone de presente lo siguiente:

El artículo 18 de la Decisión 486 señala lo siguiente:

“Artículo 18.- Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica”.

Consecuentemente, una invención se considerará inventiva si la misma no hubiese resultado obvia a partir del arte previo, para una persona del oficio normalmente versada en la materia. Esto a su vez implica que el Examinador a cargo de esta evaluación debe colocarse en el momento exacto en el que el inventor buscaba resolver el problema técnico contemplado en la solicitud y para el cual poseía la literatura y el conocimiento disponibles en dicho momento.

Siguiendo entonces los lineamientos de la Jurisprudencia aplicable al análisis del nivel inventivo de una solicitud de patente, se considera que una anterioridad o una combinación de dos anterioridades puede afectar dicho requerimiento de patentabilidad, si una persona medianamente versada en la materia encuentra enseñanzas o sugerencias claras que, a partir de un conocimiento medio en dicho campo, le permitan llegar de manera obvia a la invención reivindicada.

Con base en lo anterior, respetuosamente manifestamos nuestro desacuerdo con el análisis llevado a cabo por el Examinador y con las conclusiones del mismo y solicitamos

atentamente la reconsideración de las razones por las cuales se objetó el nivel inventivo de la invención, con base en la siguiente información:

La reivindicación 1 modificada que se presenta en este memorial establece un proceso para la preparación de soluciones que comprenden agua y cianuro de metal que comprende:

- (i) "reaccionar cianuro de hidrógeno o gases que contienen cianuro de hidrógeno con una solución que contiene un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mixto y agua;

en donde una parte del agua se obtiene de agua de desperdicio que ocurre como agua de desperdicio agotada en un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles por el proceso de cianuro".

El documento D1 se refiere a un proceso que puede ser usado para producir cianuro de sodio (NaCN). El proceso se realiza combinando cianuro de hidrógeno con una solución de hidróxido de sodio para producir el cianuro de sodio como solución o suspensión que posteriormente se cristalizará. Todo este proceso se realiza en presencia de un ácido o sal metálica de un ácido el cual tiene un pKa menor o igual a 4.4. Los cristales de cianuro de sodio se pueden separar de la suspensión y secar (D1 párrafo 0008).

Como el Examinador lo establece, la diferencia entre la presente invención y el documento D1 es el hecho de que la solución de cianuro de metal se realiza con agua de desperdicio que contiene cianuro.

Los cristales de cianuro de sodio preparados con las enseñanzas de D1 tienen alta pureza. Estos cristales son mas aptos para el transporte que el cianuro de sodio preparado convencionalmente. De acuerdo a D1, el transporte de estos cristales es menos peligroso ambientalmente y mas económico que el transporte de cianuro de sodio en solución (D1 párrafos 0003 a 0005).

Por lo anterior, el documento D1 asume que el cianuro se desarrollará externamente a la mina donde el proceso de cianuro se efectúa. El cianuro es transportado en forma sólida o en soluciones concentradas hacia la mina y allí se diluye a las concentraciones apropiadas para efectuar el proceso. El uso de agua de desperdicio agotada del proceso de cianuro no es mencionado o sugerido por D1.

Un objeto de la presente invención que no forma parte de los objetivos revelados en el documento D1 es el uso de agua de desperdicio agotada del proceso de cianuro en las soluciones de cianuro de metales, esto con la finalidad de reducir las cantidades de agua de desperdicio finales y por consiguiente, reducir los costos en su eliminación. Por lo tanto, uno de los requerimientos de la presente invención es que el cianuro producido se forme cerca de las minas en las que el proceso de cianuro se realice, y claramente este no es el caso para D1.

El documento D2 revela un proceso para la extracción de oro, plata o selenio contenidos en residuos metalúrgicos (D2, reivindicación 1). Sin embargo, D2 no involucra ningún paso de preparación de la solución de cianuro que contiene agua y cianuro metálico a través de la reacción de cianuro de hidrógeno o gases que contienen cianuro de hidrógeno con una solución que comprende de hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mixto y agua.

En este documento se menciona que el oro, la plata y el selenio residuales son removidos luego de la extracción con cianuro de metal por un proceso de limpieza de intercambio iónico del cianuro regenerado (D2, reivindicación 1, paso (d)) y la concentración de este cianuro es traída a los niveles deseados por adición de cianuro de metal álcali y carbonato (D2, reivindicación 1, paso (e)).

Sin embargo, no hay información en el documento D2 concerniente específicamente a la producción de cianuro de metales con el uso de agua de desperdicio resultante de la extracción de metales nobles en minerales que los contienen por el proceso de cianuro. Por el contrario, D2 usa cianuro de metal ya producido para regenerar la solución pero no menciona ni sugiere información sobre la obtención de este cianuro de metal.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, el proceso de acuerdo a las reivindicaciones modificadas es inventivo sobre D1 y D2 porque D1 no menciona el uso de agua desperdicio proveniente de un proceso de extracción de metales nobles en el proceso de preparación de soluciones de cianuro de metal y D2 no menciona en absoluto este proceso de formación de dichas soluciones. Adicionalmente D1 se refiere a la producción de cristales de cianuro de metal y no explícitamente a la preparación de soluciones del mismo.

Una persona medianamente versada en la materia no podría derivar obviamente el proceso reivindicado en la solicitud ya que los documentos D1 y D2 no hacen referencia a los aspectos mencionados anteriormente y por lo tanto no abordan el problema técnico objetivo de la presente invención.

Dado que el proceso de formación de soluciones de cianuro de metal de la presente solicitud no puede ser derivado de manera obvia a partir del estado del arte por una persona

medianamente versada en la materia, la presente solicitud cumple con el requerimiento de nivel inventivo y la objeción formulada en este sentido por el Examinador se ve superada.

El nivel inventivo de la presente solicitud ha sido reconocido en varias Oficinas de Patentes como lo son la europea: EP 1984532 B1 y la estadounidense: US 8038974 B2. Adjunto se encuentran la primera pagina de estas solicitudes y las reivindicaciones de las mismas.

4. Conclusión

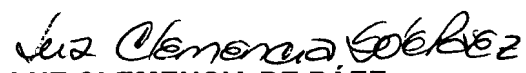
Con las modificaciones introducidas al pliego reivindicatorio, descripción y los argumentos de nivel inventivo acá presentados, se superan las objeciones formuladas por el Examinador en el oficio No. 7720.

5. Puesto que se ha dado respuesta a todas las objeciones formuladas por el Examinador, se solicita atentamente proceder al otorgamiento de la solicitud de patente. En este sentido, respetuosamente recordamos al Examinador que la patente no podrá ser negada con base en objeciones diferentes a las expuestas en la acción oficial No. 7720, toda vez que al no haber sido trasladadas a mi representada, dicha decisión violaría tanto el tenor literal del artículo 45 de la Decisión 486 como el derecho constitucional al debido proceso.

6. Anexos

- Nuevo pliego reivindicatorio conformado por 4 reivindicaciones
- Nuevo capítulo descriptivo
- Formulario de modificaciones en solicitud pendiente
- Primera pagina y capítulo reivindicatorio de las solicitudes de patentes otorgadas EP 1984532 B1 y US 8038974 B2

Señor Director,


LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ

C.C. 35.456.344 de Usaquén

T.P.A. No. 23.555



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Espacio reservado para el adhesivo de radicación

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
MODIFICACIONES Y/O CORRECCIONES

1. Identificación del Trámite

☐ Error material

☒ Modificación a una Solicitud en trámite

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ Registro de Diseño Industrial

☐ Esquema de Trazado de Circuitos Integrados

2. Datos del solicitante

Persona Natural

☐

Persona Jurídica

☒

BASF SE

Nombre o denominación / Nombre o razón social completa

Nombre representante legal

Tipo de empresa Micro ☐ Pequeña ☐ Mediana ☐ Otra ☐

Documento de identificación: ☐ C.C. ☐ C.E. ☐ NIT ☐ Otro Número _____

Nacionalidad/País de constitución	Dirección y domicilio del titular	Ciudad
Alemania	67056 Ludwigshafen	Ludwigshafen
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
clientes@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11

☐

Autorizo expresamente a la Superintendencia de Industria y Comercio para que todas las comunicaciones sean enviadas a través de la dirección de correo electrónico

3. Datos del apoderado:

Apellidos y Nombre
De Páez Luz Clemencia

Documento de identificación
C.C. 35.456.344

Tarjeta profesional
T.P.A. 23.555

Dirección y domicilio	Ciudad	
Carrera 4ª No. 72 –35	Bogotá	
Dirección electrónica	No. Fax	Número telefónico
cavelier@cavelier.com	2 11 86 50	3 47 36 11

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de su radicación o protocolo de poder general

4. Datos del trámite**Corrección:****Expediente No** 08.080.284**Aparece****Debe ser****Modificación:****Modificación al capítulo reivindicatorio.**

Presento nuevo capítulo reivindicatorio compuesto por 4 reivindicaciones y pido respetuosamente que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas nuevas reivindicaciones presentadas.

Respetuosamente manifiesto que a pesar de eliminar materia del pliego reivindicatorio originalmente presentado, mi representada no renuncia a la protección que pueda obtener sobre dicha materia y se reserva el derecho de presentar una solicitud divisional que la contenga durante el trámite de la presente solicitud, beneficiándose de la fecha de prioridad inicialmente reivindicada.

**Modificación al capítulo descriptivo.**

Presento nuevo capítulo descriptivo, el cual solicito que sea tenido en cuenta al realizar del examen de patentabilidad

**Modificación al resumen.****Modificación a los dibujos.****Modificación al solicitante.****5. Anexos**

Comprobante de pago de la tasa para la presentación de la corrección y/o modificación



Poder, si fuere el caso.



Documento que contiene las modificaciones o correcciones.



Copia de la solicitud y sus anexos en formato magnético.

6. Firma	
Nombre y apellidos	Firma
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ	<i>LUZ CLEMENCIA DE PAEZ</i>
C.C. 35.456.344 DE Usaquén	Tarjeta Profesional 23.555 <i>TP # 2355-5055</i>

yes CNVNCA\WPC16452\ID-223411

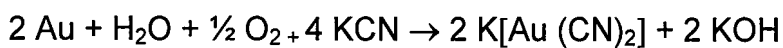
Soluciones acuosas que comprenden cianuro de metal para los procesos de cianuro para extraer oro y plata.

Descripción

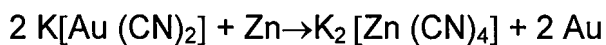
La presente invención se relaciona con soluciones que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal, por lo menos una parte del agua se obtiene de desperdicio de agua que ocurre como agua de desperdicio consumida en un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles mediante proceso con cianuro, el proceso para la preparación de soluciones de acuerdo con la invención y con el uso de soluciones de acuerdo con la invención en un proceso para extraer metales nobles a partir de minerales que contienen metales nobles mediante el proceso de cianuro, con un proceso para extraer metales nobles de minerales que contiene metales nobles mediante el proceso con cianuro, en donde la solución de acuerdo con la invención se utiliza, y con el uso de agua de desperdicio consumida que ocurre en la extracción de metales nobles de minerales que contienen metales nobles por el proceso con cianuro para la preparación de soluciones que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal.

Un campo importante para el uso de soluciones que contienen cianuro acuoso es el proceso de cianuro para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles. El proceso se utiliza en general para extraer metales nobles de minerales que comprenden proporciones pequeñas de metales nobles, de tal manera que la extracción de los metales mediante otros procesos conocidos en la técnica no es económica.

En el proceso con cianuro, el mineral que contiene metales nobles pulverizados y, si es apropiado aglomerados se tratan usualmente con una solución que contiene cianuro acuoso en la presencia de oxígeno. La formación de un complejo de cianuro de metal noble se utiliza para separar el metal noble presente en el mineral de otros metales. Este proceso se utiliza en general para extraer oro y plata de minerales que contienen oro y plata. La formación de un complejo de cianuro de oro se muestra por vía de ejemplo adelante:



El metal noble – en caso actual el oro – esta presente en forma de complejo en solución acuosa después del tratamiento del mineral con una solución que contiene cianuro acuoso en la presencia de oxígeno. La solución que contiene oro se separa luego de los residuos de mineral y luego se extrae el oro de los residuos de mineral y se extrae el oro, por ejemplo, por precipitación utilizando polvo de zinc:



En adición a la precipitación el oro con la ayuda de polvo de zinc, se conoce en la técnica anterior procesos adicionales para extraer oro, por ejemplo la adsorción con la ayuda de carbón activo.

Después de la extracción mencionada anteriormente del metal noble, en particular del oro por el proceso de cianuro, un agua de desperdicio que esta agotada con respecto a metales nobles y comprende cianuro y, si es apropiado, metales pesados y sólidos adicionales remanentes. El agua de desperdicio que se agota

con respecto a los metales nobles y comprende cianuro toxico que no ha reaccionado se puede hacer circular opcionalmente sin el contenido de cianuro que se incrementa, y de esta forma se pone en contacto de nuevo con el mineral que contienen metal noble. Al final de proceso de extracción del metal noble por el proceso de cianuro, sin embargo, se obtiene un agua de desperdicio cargada de cianuro y contaminada y generalmente tiene que ser desecha a altos costos.

Los procesos adecuados para la extracción de metales nobles por medio de los procesos de cianuro se conocen en la técnica anterior y se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia, 6th edition, 2000, Electronic Release, chapter on Gold, Gold Alloys and Gold Compounds, 4. Production. Los procesos de extracción de cianuro especiales que se relacionan en particular para ayudar a lixiviación se describen de la misma manera en la técnica anterior.

Así la DE-A 37 36 243 relaciona un proceso y una planta para la extracción de oro a partir de mineral de oro. El proceso comprende la extracción de oro de mineral de oro por pulverización, aglomeración y lixiviación, el mineral se pulveriza en una operación por la aplicación de tensión en un lecho de material y al mismo tiempo se aglomera. La DE-A 37 36 243 no proporciona información con respecto a un uso adicional del agua de desperdicio agotada con respecto a oro después de la recuperación del oro.

La US 4,721,526 se relaciona con un proceso para ayudar a lixiviar minerales de oro y plata, la cantidad de oro y plata extraíble de los minerales se incrementa al pasarlos, durante la extracción de cianuro, un gas que tiene una cantidad mayor de oxígeno que el aire. El oro o la plata se recuperan del licor enriquecido en oro y plata por la precipitación de zinc o la adsorción de carbonos activos o similares. La

solución agotada con respecto a oro o plata se puede reciclar para ayudar a lixiviar. Las soluciones de cianuro acuoso en donde se tiene parte del agua del agua de desperdicio y los procesos de preparación de estos no se describen en la US 4,721,526.

US 5,368,830 se relaciona con un proceso de cianuro, la formación y deposición de carbonato de calcio sobre varias superficies metálicas y carbón activo o superficies adicionales que están presentes en aparatos para procesos de cianuro se evitan. La anulación se logra al agregar pequeñas cantidades de fosfonatos de politerpoliamino metileno a las soluciones acuosas utilizadas para los procesos de cianuro. De acuerdo con la US 5,368,830, el agua de desperdicio agotado obtenida en los procesos de cianuro después de la extracción del metal noble se pueden "revitalizar" por la adición de cianuro y cloruro y cloruro de calcio y utilizadas de nuevo para procesos de cianuro, en particular para ayudar a lixiviar. Las soluciones que comprende agua y por lo menos un metal de cianuro, una parte del agua se obtiene del agua de desperdicio, y los procesos de preparación de estos no se describen en la US, 5,368,830.

La preparación de cianuros utilizados para los procesos de cianuro se conoce de la misma manera de la técnica anterior y se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia, 6th edition, 2000, Electronic Release, chapter on Cyano Compounds, Inorganic. Procesos adicionales para la preparación de cianuro de metal alcali, en particular cianuro de sodio, se describen, por ejemplo, en US 2004/0197256 A1, US 3,619,132, US 4,847,062 y US 6,162,263. La preparación de los cianuros de metal alcali se efectúa por reacción de gases que contienen cianuro con los álcalis correspondientes.

Así, la US 2004/0197256 A1 se relaciona con un proceso para la preparación de cianuro de sodio al hacer reaccionar HCN con NaOH acuoso, se obtiene una solución que comprende cianuro de sodio, y la recristalización del cianuro de sodio, se obtiene una suspensión de cristales de cianuro de sodio. El proceso se lleva a cabo en la presencia de un ácido o una sal de metal de este ácido, el ácido tiene un valor pK_a de ≤ 4.8 . Los cristales de cianuro de sodio obtenidos se separan luego de la suspensión y se secan. Los cristales de cianuro de sodio obtenidos se pueden utilizar en el proceso del cianuro. Para este propósito, los cristales se disuelven generalmente en agua de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica anterior. Los cristales de cianuro de sodio preparados con la ayuda de la US 2004/0197256 A1 tienen una alta pureza. De acuerdo con la US 2004/0197256 A1, ellos son más adecuados para transporte al usuario que el cianuro de sodio preparado por procesos convencionales y en la forma de briquetas. Adicionalmente, el transporte de los cristales de cianuro de sodio preparados de acuerdo con este proceso es más económico y menos peligroso ambientalmente en el transporte de las soluciones de cianuro de sodio acuoso.

La US 3,619,132 se relaciona con un proceso para la preparación de cianuros de metal alcali mediante la reacción de un gas crudo libre de dióxido de carbono que comprende cianuro de hidrógeno con hidróxido de metal alcali en una primera etapa en una presión por debajo de la presión atmosférica, el cianuro de metal alcali se forma, y la posterior cristalización del cianuro de metal alcali en una segunda etapa en una presión por debajo de la presión de la primera etapa.

Se obtienen los cristales de cianuro de sodio, que se secan posteriormente, se obtiene cianuro de sodio de alta pureza.

La US 4,847,062 se relaciona con un proceso para la preparación de cristales de cianuro de sodio mediante la reacción de gas crudo que comprende cianuro de hidrógeno que se prepara por medio del proceso Andrussow, que comprende óxidos de carbono y agua, con hidróxidos de sodio. El cianuro de sodio se aísla de la forma de cristales de la solución de cianuro de sodio acuosa obtenida. Los cristales de cianuro de sodio obtenidos se forman generalmente en briquetas y se transportan al usuario, quien luego disuelve una vez el cianuro de sodio en agua y utiliza la solución acuosa como por ejemplo, para extraer metales de los minerales que contienen metal.

La US 6,162,263 se relacionan con un proceso para la preparación de cianuros de metal que son adecuados para transporte. Los cianuros de metal se obtienen en la forma de una "torta" húmeda.

Los procesos conocidos para la preparación de cianuros asumen que el cianuro se producirá mediante un productor fuera del rango de una mina de mineral en la que se efectúa el proceso del cianuro. El cianuro se transporta luego como un sólido o, si es apropiado, como una solución concentrada. En la mina se diluye luego el cianuro a la concentración necesaria para el proceso de cianuro. El uso de agua de desperdicio, que ocurre como agua de desperdicio agotada en el proceso de cianuro, para la preparación de soluciones de cianuro no se describe en la técnica anterior.

Un objeto de la presente invención es por lo tanto el suministro de soluciones acuosas que comprenden cianuro de metal, por lo menos una parte del agua se obtiene del agua de desperdicio que ocurre en el proceso del cianuro. Como un resultado, la cantidad de agua de desperdicio formada en el proceso de cianuro se

puede reducir y los costos para desecho de agua de desperdicio que contiene cianuro se pueden cortar.

El logro del objetivo comienza a partir de las soluciones que comprende agua y por lo menos un cianuro de metal.

En este caso, en la solución de acuerdo con la invención, por lo menos una parte del agua se obtiene del agua de desperdicio que ocurre como agua de desperdicio agotada en un proceso para la extracción de metales nobles a partir de minerales que contiene metales nobles mediante el proceso de cianuro.

El agua de desperdicio agotada obtenida en el proceso de cianuro comprende usualmente sólidos y/o metales pesados, por ejemplo zinc. Estos sólidos se separan preferiblemente antes del uso del agua de desperdicio en las soluciones de acuerdo con la invención, de tal manera que el agua de desperdicio que es un agua agotada clarificada para remover sólidos y/o metales pesados y que ocurren en el proceso del cianuro se utilizan preferiblemente en las soluciones de acuerdo con la invención. La separación de los sólidos y/o metales pesados del agua de desperdicio agotada que ocurre en el proceso de cianuro se efectúa en general mediante los métodos conocidos por la persona experta en la técnica.

Las soluciones de acuerdo con la invención comprenden opcionalmente, en adición a la parte del agua que se obtiene el desperdicio de agua mencionado anteriormente, una proporción adicional de agua que se forma mediante agua fresca. Esta agua fresca puede ser agua que no ha sido particularmente purificada, por ejemplo agua de grifo o agua de río o agua purificada, por ejemplo agua desmineralizada.

En general, la proporción de agua obtenida del agua de desperdicio es de 0.1 a 100% en peso, preferiblemente de 5 a 95% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 90%. La proporción de agua fresca, basada en el agua utilizada en las soluciones de acuerdo con la invención, es en general de 0 a 99.9% en peso, preferiblemente de 5 a 95% en peso, particularmente preferiblemente de 10 a 90% en peso. En una modalidad preferida, una parte del agua es por lo tanto agua fresca y una parte del agua se obtiene de agua de desperdicio.

Los procesos para extraer metales nobles de minerales que contienen metal noble mediante el proceso de cianuro se conoce por la persona experta en la técnica. Una descripción del proceso de cianuro completo y en particular el tratamiento del agua de desperdicio se describen, por ejemplo, en: Technical Report "Treatment of Cyanide Heap Leaches and Tailings", Septiembre 1994, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Special Waste Branch, 401 M Street, Washington, DC 20460.

En general, el proceso de cianuro se utiliza para extraer oro o plata, en particular para extraer oro. Se conocen varios procesos de lixiviación en la técnica anterior. Así, el proceso de lixiviación se puede efectuar como el llamado lixiviado de pila, lixiviado con agitación o percolación en tanques (lixiviado de tanque). De acuerdo con la presente invención se utiliza un agua de desperdicio agotada que se obtiene en lixiviado de pila. En los procesos adecuados para el lixiviado de pila se conoce por la persona experta en la técnica.

Los cianuros de metal utilizados en las soluciones de acuerdo con la invención son preferiblemente metal alcali o cianuro de metal alcalinotérreo, particularmente preferiblemente cianuro de Li, Na, K or Ca, muy particularmente preferiblemente cianuro de Na o cianuro de Ca.

El cianuro de metal esta presente en las soluciones de acuerdo con la invención preferiblemente en una cantidad de 0.001 a 35% en peso preferiblemente de 0.01 a 30% en peso, muy particularmente preferiblemente de 0.02 a 10% en peso, basado en el peso total de las soluciones.

Estas soluciones – dependiendo de la concentración del cianuro de metal – pueden ser utilizadas directamente en el proceso de cianuro, preferiblemente en el llamado lixiviado de pila, o se puede diluir adicionalmente antes de uso en el proceso de cianuro. Las concentraciones finales de cianuro de metal en las soluciones adecuadas para el proceso de cianuro se conocen por la persona experta en la técnica. Las concentraciones adecuadas en las que se utiliza cianuro de metal son, por ejemplo, de 10 a 1000 ppm, preferiblemente de 50 a 500 ppm.

Las soluciones de acuerdo con la invención son soluciones usualmente alcalinas. Las soluciones de acuerdo con la invención tienen preferiblemente un pH de 7 a 13.5, particularmente preferiblemente de 8 a 13, muy particularmente preferible de 9 a 12.5. El pH se puede ajustar con todos los materiales básicos habituales. NaOH, CaO, Ca (OH)₂ o mezclas de dichas sustancias, tal como, por ejemplo cal o cal apagada, son particularmente adecuadas.

Las soluciones de acuerdo con la invención se pueden preparar por procesos conocidos por la persona experta en la técnica, se utiliza una parte del agua

obtenida del agua de desperdicio que ocurre como agua de desperdicio agotada en un proceso para extraer metales nobles de minerales que contiene metal noble mediante procesos de cianuro.

La presente invención se relaciona adicionalmente por lo tanto con un proceso para la preparación de las soluciones de acuerdo con la invención, que comprende:

- (i) hacer reaccionar cianuro de hidrógeno o gases que contienen cianuro de hidrógeno con una solución que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado y agua;
- (ii) si es apropiado, la dilución de la solución obtenida en la etapa (i) con agua. En por lo menos una de las etapas (i) y (ii) por lo menos una parte del agua se obtiene del agua de desperdicio que ocurre como agua de desperdicio agotada en un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metal noble mediante procesos de cianuro.

El agua de desperdicio utilizada es agua de desperdicio preferiblemente agotada clarificada para remover sólidos y/o metales pesados y que ocurren en los procesos de cianuro, como ya se mencionó anteriormente. Los procesos de cianuro adecuados en los que ocurre agua de desperdicio también ya se han mencionado anteriormente.

Etapa (i)

El cianuro de hidrógeno utilizado en la etapa (i) o los gases que contienen cianuro de hidrógeno utilizados en la etapa (i) se pueden preparar mediante cualquier

proceso deseado conocido por la persona experta en la técnica. Los procesos adecuados para la producción industrial de cianuro de hidrógeno son, por ejemplo, la reacción de hidrocarburos, en particular metano, con amoníaco (proceso Andrussow, proceso BMA). En ambos procesos el Andrussow y el BMA, se requiere el uso de un catalizador de metal noble.

Una posibilidad adicional para la preparación de cianuro de hidrógeno es la deshidratación de formamida. En general, el metanol y el formato de metilo se preparan primero a partir de gas de síntesis (CO/H_2), el formato de metilo se transamida con amoníaco para dar formamida. La formamida es térmicamente lábil y se descompone a altas temperaturas para dar cianuro de hidrógeno y agua. El clivaje es muy selectivo. De esta forma, es posible obtener un gas de clivaje que tiene una alta concentración de cianuro de hidrógeno y solo cantidades pequeñas de amoníaco y otras sustancias gaseosas, tal como CO_2 , CO o H_2 . Adicionalmente, no se requiere catalizadores de metal noble costosos en el proceso para la preparación de cianuro de hidrógeno por deshidratación de formamida, y los procesos no requieren aparatos complicados. Los procesos adecuados para la preparación de cianuro de hidrógeno por deshidratación de formamida se mencionan, por ejemplo, en EP-A 0 209 039, DE-A 101 385 53 y WO 2004/050587.

La preparación de un cianuro de hidrógeno o de gases que comprenden cianuro de hidrógeno en la etapa (i) de los procesos de acuerdo con la invención se efectúa preferiblemente por deshidratación de formamida, en particular por unos de los procesos mencionados anteriormente, en razón a que la alta ebullición de la formamida puede ser fácilmente y seguramente transportada y se puede utilizar en una planta de termólisis simple y económica en el área de una mina de metal

noble para la preparación de HCN. Particularmente y preferiblemente, el cianuro de hidrógeno se prepara por deshidratación catalítica de formamida gaseosa en un reactor que tiene una superficie de reactor interna de acero que comprende hierro, cromo y níquel, el reactor muy particularmente y preferiblemente es un reactor tubular que no comprende internos adicionales. Un reactor adecuado y un proceso adecuado se describen, por ejemplo, en la WO 2004/050587.

Para la reacción con una solución que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado y agua, el cianuro de hidrógeno se utiliza en forma gaseosa, en particular como una mezcla gaseosa que comprende cianuro de hidrógeno, o en forma líquida. Los procesos adecuados para la preparación de cianuro de metal mediante reacción de cianuro de hidrógeno con una solución que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado y agua se conoce por la persona experta en la técnica y ya se han mencionado anteriormente.

En una modalidad preferida, la reacción en la etapa (i) se efectúa por reacción de un gas crudo que comprende cianuro de hidrógeno que se obtiene particularmente y preferiblemente por deshidratación de formamida con la solución que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado y agua. El gas crudo que comprende cianuro de hidrógeno puede estar liderado por depuración ácida de amoníaco formado en pequeñas cantidades como un subproducto en la preparación de cianuro de hidrógeno antes de la reacción con la solución que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado de agua. El ácido utilizado puede ser por lo tanto cualquier ácido mineral, ácido sulfúrico o fosforito se prefieren. Si el cianuro de hidrógeno se prepara por deshidratación de formamida, que se prefiere, la depuración del ácido

es generalmente innecesaria en razón a que solo cantidades muy pequeñas de amoníaco forman como un subproducto en la preparación de cianuro de hidrógeno. Los métodos de depuración de ácido adecuados se describen, por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Chapter on HCN.

En general, la etapa (i) del proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que un gas crudo tratado, si es apropiado, con ácido y que comprende cianuro de hidrógeno se pasan en una solución acuosa que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado.

Preferiblemente los hidróxidos de metal utilizados y/o los óxidos de metal y/o los óxidos mezclados son metales alcali e hidróxido de metales alcalinotérreos y/o hidróxido de metal de metales alcalinotérreos y/o óxidos de metales alcalinotérreos y/o óxidos mezclados de metales alcalinotérreos, particularmente preferiblemente hidróxido de Li, Na, K, o Ca y/o óxido de Ca y/o óxido mezclado de Ca, muy particularmente y preferiblemente hidróxido de Na o hidróxido de Ca y/o óxido de Ca y/o óxido mezclado. El hidróxido de Ca y/o óxido de Ca y/o óxido de Ca y/o óxido mezclado de Ca pueden ser, por ejemplo, cal no deshidratada o cal deshidratada, CaO , Ca(OH)_2 dependiendo del hidróxido de metal y/o óxido mezclado utilizado, se forma el cianuro de metal correspondiente. En el caso de un uso particularmente muy preferido de hidróxido de Na o hidróxido de Ca y/o óxido de Ca y/o óxido de Ca mezclado, el cianuro de Na o cianuro de Ca se obtiene de esta manera.

En general, la solución que comprende por lo menos un hidróxido de metal y agua comprende de 5 a 50% por ciento el peso, preferiblemente de 15 a 50% en peso,

particularmente preferiblemente de 30 a 50% en peso, de hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado utilizado.

La temperatura de reacción en la etapa (i) es en general de 5 a 100°C, preferiblemente de 10 a 80°C, particularmente preferible de 20 a 60°C.

Usualmente, el gas que comprende cianuro de hidrógeno se pasa dentro de la solución que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido de mezclado y agua hasta que se alcanza un exceso de hidróxido y/o óxido y/o óxido de mezclado en general entre 0.1 a 5% en peso preferiblemente de 0.2 a 2.0% en peso. Cuando dicho exceso de hidróxido y/o óxido y/o óxido mezclado se alcanza, se detiene la introducción de gas que comprende cianuro de hidrógeno.

Se obtiene la solución de sal de cianuro deseada en agua. El contenido de sales de cianuro en la solución es dependiente de la cantidad de hidróxido y/o óxido y/o óxido mezclado utilizado en la solución.

En general, se obtiene una solución que tiene un contenido de sal de cianuro deseada de entre 0.01 a 35% en peso, preferiblemente de 0.01 a 30% en peso, particularmente preferiblemente de 0.02 a 10% en peso.

Un proceso preferido para la preparación de soluciones que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal se describen, por ejemplo, en la solicitud no publicada anterior de Junio 7, 2005 con el numero de solicitud de DE 10 2005 026 326.7 y el titulo " Proceso para la preparación de sales de cianuro".

La solución obtenida en la etapa (i) y que comprenden por lo menos un cianuro de metal y agua se pueden diluir en una etapa adicional a la concentración deseada de uso de en general a la concentración de 10 a 1000 ppm, preferiblemente de 50 a 500 ppm, si la solución obtenida en la etapa (i) comprende el cianuro de metal en mayor concentración.

Etapas (ii)

En la etapa (ii), que es opcional, la dilución de la solución obtenida en la etapa (i) del proceso de acuerdo con la invención se efectúa con agua. Por lo tanto se obtienen las soluciones listas para uso que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal, que se pueden utilizar directamente en el proceso de cianuro.

En principio, es posible llevar a cabo el proceso completo de acuerdo con la invención, que comprende la etapa (i) y etapa (ii), en una mina de mineral. Sin embargo, también es posible concebir para llevar a cabo la etapa (i) del proceso de acuerdo con la invención en una ubicación diferente aquella de la mina de mineral y llevar a cabo solo a dilución en la etapa (ii) en la ubicación de la mina de mineral.

En una modalidad adicional, es posible llevar a cabo solo la etapa (i), una solución lista para uso que tiene las concentraciones mencionadas anteriormente de por lo menos un cianuro de metal que se obtiene directamente. La dilución de acuerdo con la etapa (ii) se puede dispensar en este caso.

De acuerdo con la invención, en por lo menos una de las etapas (i) y (ii), por lo menos una parte del agua se obtiene de agua de desperdicio que ocurre como

agua de desperdicio agotada en un proceso para la extracción de metales nobles a partir de minerales que contiene metales nobles mediante el proceso de cianuro.

Es posible para el agua de desperdicio ser utilizada para la preparación de la solución utilizada en la etapa (i) y que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido de metal y agua. El agua de desperdicio puede ser aun utilizada para disolver el hidróxido de metal o solo para diluir la solución que comprende por lo menos un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado y agua a la concentración deseada de hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mezclado. Adicionalmente, es posible para el agua de desperdicio utilizada en la etapa (ii) para diluir la solución obtenida en la etapa (i) y que comprende por lo menos un cianuro de metal y agua a la concentración de uso deseada, si la etapa (ii) se lleva a cabo. También es posible utilizar agua de desperdicio en la etapa (i) y en la etapa (ii). Si la etapa (ii) no se lleva a cabo, el agua de desperdicio se utiliza en la etapa (i). en una modalidad preferida del proceso de acuerdo con la invención, una parte del agua requerida para la preparación de la soluciones de acuerdo con la invención, que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal, se forma por agua fresca. Esto es ventajoso para evitar, si es apropiado, posibles incrementos en la concentración de sustancias externas que puedan surgir como un resultado de agua agotada que ocurre en el proceso de cianuro que se hace circular. Usualmente, la adición preferida de agua fresca se efectúa en una forma tal que la corriente de purga del agua de desperdicio agotada ocurre en el proceso de cianuro se reemplaza continuamente con agua fresca.

Las proporciones adecuadas de agua fresca y agua de desperdicio en las soluciones de acuerdo con la invención ya se han mencionado anteriormente.

Las soluciones de acuerdo con la invención o las soluciones preparadas mediante el proceso de acuerdo con la invención y que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal se utiliza preferiblemente en un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles mediante procesos de cianuro.

La presente invención se relaciona adicionalmente con un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles mediante el proceso de cianuro, en donde se utiliza la solución de acuerdo con la invención, y con el uso de la solución de acuerdo de la invención en un proceso para extraer metales nobles a partir de minerales que contienen metales noble mediante el proceso de cianuro. Los procesos adecuados para extraer metales nobles mediante los procesos de cianuro se conocen por la persona experta en la técnica y ya se han mencionado anteriormente. Preferiblemente, se utiliza el proceso para extraer oro o plata, particularmente preferiblemente oro, de los minerales correspondiente. El proceso de cianuro se efectúa preferiblemente por lixiviado de pila, el lixiviado de pila se describe en la técnica anterior.

La presente invención se relaciona adicionalmente con el uso de agua de desperdicio agotada que ocurre en la extracción de metales nobles de minerales que contiene metales nobles mediante el proceso de cianuro para la preparación de soluciones que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal.

El agua de desperdicio agotada se clarifica preferiblemente por métodos conocidos por la persona experta en la técnica para remover sólidos y/o metales pesados antes de uso para la preparación de soluciones que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal. Los cianuros de metal adecuados en

cantidades adecuadas de cianuro de metal se mencionaron anteriormente. Las soluciones preparadas que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal comprenden agua fresca y agua de desperdicio. Las proporciones preferidas de agua fresca y agua de desperdicio en las soluciones que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal se mencionaron de la misma forma anteriormente.

Los siguientes ejemplos explican adicionalmente la invención.

EJEMPLOS

Preparación de un gas crudo que comprende cianuro de hidrógeno

Un tubo de reacción de 4.5 m de largo de acero 1.4541 (acero V2A) que tiene un diámetro interno de 10 mm y un diámetro externo de 12 mm se lleva eléctricamente a una temperatura constante externa de 520°C. El tubo de reacción tiene un área de superficie especificada de 400 m²/m³. La presión interna en el tubo es de 100 mbar abs y se produce mediante una bomba de vacío.

En un evaporador, o corriente arriba, que esta de la manera bajo presión reducida, 1.3 kg/h de formamida se vaporiza a 145°C y se pasa a la parte superior del tubo de reacción. Adicionalmente, 13 l (STP) de aire/h se cargan en la concentración entre el vapor y el tubo de reacción.

Al final del tubo de reacción, se toma la muestra y se analiza para sus constituyentes. El análisis da una conversión de formamida del 98.5% y una selectividad de cianuro hidrógeno, basado en formamida, de 93.2%.

1 Preparación de soluciones de sal de cianuro (comparación)

El procedimiento de la preparación de gas crudo que comprende cianuro de hidrógeno: ejemplo A1 (conversión de formamida: 98.5%; selectividad de cianuro de hidrógeno 93.2%).

La composición del gas crudo obtenido en el ejemplo A1 es como sigue (en % en peso): 55.5% de HCN; 38.0% de agua; 1.5% de formamida; 1.7% de NH_3 ; 2.9% de CO_2 ; 0.2% de H_2 , 0.2% de CO.

Para la remoción de NH_3 , el gas crudo se pasa a través de un ácido sulfúrico concentrado enfriado (20°C). El gas crudo obtenido de esta forma comprende NH_3 no detectable.

La neutralización efectuada al pasar el gas crudo que comprende HCN (temperatura del gas crudo 100°C) dentro de un contenedor agitado de 25 l en el que se toma inicialmente aproximadamente 10 l de un 40% de resistencia en peso de solución de NaOH acuosa. 30 l de agua desmineralizada se agregan a esta para dilución adicional. Durante la neutralización a 40°C (enfriamiento externo) el contenido de NaOH libre se monitorea constantemente (muestreo). En un exceso de aproximadamente 1.5% de NaOH, se detiene la introducción de gas. Un contenido de cianuro de 50 ppm en peso se establece luego con agua desmineralizada adicional.

2 Preparación de solución de sal de cianuro (de acuerdo con la invención).

El procedimiento para la preparación de gas crudo que comprende cianuro de hidrógeno: ejemplo A1 (conversión de formamida: 98.5%; selectividad de cianuro de hidrógeno: 93.2%).

La composición del gas crudo obtenido en el ejemplo A1 es como sigue (en % en peso): 55.5% de HCN; 38.0% de agua; 1.5% de formamida; 1.7% de NH_3 ; 2.9% de CO_2 ; 0.2% de H_2 , 0.2% de CO.

Para la remoción de NH_3 , el gas crudo se pasa a través de un ácido sulfúrico concentrado enfriado (20°C). El gas crudo obtenido de esta forma comprende NH_3 no detectable.

La neutralización efectuada al pasar el gas crudo que comprende HCN (temperatura del gas crudo 100°C) un contenedor agitado de 25 l en el que se toma inicialmente aproximadamente 10 l de un 40% de resistencia por peso de solución de NaOH acuosa. De acuerdo con la invención, 30 l de agua de desperdicio que contiene cianuro (contenido = 31 ppm por peso) del proceso para lixiviar mineral de oro (lixiviado de pila) se agregan a esta para adicional. Durante la neutralización a 40°C (enfriamiento externo), el contenido de NaOH libre se monitorea constantemente (muestreo). En un exceso de aproximadamente 1.5% de NaOH, se detiene la introducción de gas. El contenido de cianuro de 50 ppm en peso se establece luego con el desperdicio de agua que contiene cianuro.

EXPERIMENTOS DE COLUMNA:

Experimentos de columna en el que las muestra representativas de la roca que contiene oro se empaca en columna y se lixivian con soluciones de cianuro

alcalino que sirven como un modelo del lixiviado de pila llevado a cabo industrialmente.

El lixiviando se efectúa en cada caso durante 30 días en un índice de flujo de 180 ml por día por kg de mineral.

Las columnas tienen un diámetro interno de 12cm, y una longitud de 120 cm se llenan en cada caso con 25 kg de mineral. El mineral se muele a un tamaño de partícula x de $0.5 \leq x \leq 2.5$ cm y se tamiza. El contenido de mineral es en cada caso 0.5-0.5 g/t de roca. Los minerales de Minera Yanacocha (números de experimentos 1a y 2a) y las minas Minera Nueva California (números de experimentos 1b y 2b), Carretera Mancos km 15, Distrito de Mancos, Provincia Yungay, Ancash, Perú, se utilizan los resultados se resumen en la tabla 1.

El porcentaje de datos acumulado para el rendimiento de oro con relación del contenido de oro total de las columnas individuales. El contenido de oro se determina por medio de ICP-OES (espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplada inductivamente) en un Vista MPX de Varian, Inc., Darmstadt.

Tabla 1

Experimento No.	Diluyente	Concentración De cianuro (ppm por peso)	Rendimiento Au (%)	Agua de desperdicio (litro) después de carbón activo	Mineral de oro
1a	Agua desmineralizada	50	79	4.9	Yanacocha
1b	Agua desmineralizada	50	78	4.9	Nueva C
2a	Desperdicio de agua de cianuro	50	79	0.6*)	Yanacocha
2b	Desperdicio de agua de cianuro	50	81	0.6*)	Nueva C

*) El agua de desperdicio se obtiene como sigue: el flujo de salida del lixiviado de columna se recolecta durante 30 días (5.2 l) y el complejo que contiene oro disuelto se separa por medio de un filtro de carbón activo de líquido restante por absorción. El flujo de salida de la filtración de carbón activo (4.9 l) comprende aun aproximadamente 30 ppm de cianuro de sodio. Se utiliza esta agua de desperdicio para la preparación de solución de NaCN. Una parte de vapor (0.6 l) se reemplaza por agua desmineralizada fresca con el fin de evitar el incremento en las concentraciones debido a metales pesados, etc.

REIVINDICACIONES

Reivindicamos:

1. Un proceso para la preparación de soluciones que comprenden agua y cianuro de metal, que comprende:

(i) la reacción de cianuro de hidrógeno o gases que contienen cianuro de hidrógeno con una solución que comprende un hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mixto y agua; en donde en la etapa (i) una parte del agua se obtiene del agua de desperdicio que ocurre como agua de desperdicio agotada en un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles mediante el proceso de cianuro.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la solución obtenida en la etapa (i) es:

(ii) diluida con agua.

3. El proceso de acuerdo con las reivindicación 1 o 2, en donde el agua de desperdicio utilizada es agua de desperdicio agotada clarificada para remover sólidos y/o metales pesados y que ocurre en el proceso de cianuro.

4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el hidróxido de metal y/o óxido de metal y/o óxido mixto es un hidróxido de metal alcali o alcalinotérreo y/o óxido de metal alcalinotérreo y/o óxido mixto de metal alcalinotérreo, preferiblemente hidróxido de Li, Na, K o Ca y/o óxido

de Ca y/o óxido mixto de Ca, particularmente preferiblemente hidróxido de Na o hidróxido de Ca y/o óxido de Ca y/o óxido mixto de Ca.

Soluciones acuosas que comprenden cianuro de metal para el proceso de
cianuro para extraer oro y plata

Resumen

La presente invención se relaciona con soluciones que comprenden agua y por lo menos un cianuro de metal, por lo menos una parte del agua se obtiene de agua de desperdicio que ocurre como agua de desperdicio agotada en un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles por el proceso de cianuro, el proceso para la preparación de soluciones de acuerdo con la invención y con el uso de soluciones de acuerdo con la invención en un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles por el proceso de cianuro, con un proceso para extraer metales nobles de minerales que contienen metales nobles por el proceso de cianuro, en donde la solución de acuerdo con la invención se utiliza, y con el uso de agua de desperdicio agotada que ocurre en la extracción de metales nobles de minerales que contienen metales nobles mediante proceso de cianuros para la preparación de soluciones que comprenden agua y por lo meno un cianuro de metal.



(11) **EP 1 984 532 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

- (45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.05.2010 Patentblatt 2010/19

(21) Anmeldenummer: 07704060.8

(22) Anmeldetag: 22.01.2007
- (51) Int Cl.:
C22B 11/08 (2006.01) C01C 3/08 (2008.01)
C22B 3/44 (2008.01)

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/050592

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2007/090725 (16.08.2007 Gazette 2007/33)

(54) **BEREITSTELLUNG VON METALLCYANID ENTHALTENDEN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN FÜR DIE CYANIDLAUGEREI ZUR GOLD- UND SILBERGEWINNUNG**

PROVISION OF METAL CYANIDE CONTAINING AQUEOUS SOLUTIONS FOR GOLD AND SILVER WINNING BY CYANIDE LEACHING

PRÉPARATION DE SOLUTIONS AQUEUSES À CYANURE DE MÉTAL POUR L'EXTRACTION DE L'OR ET DE L'ARGENT PAR LIXIVIATION CYANIDIQUE

- | | |
|--|--|
| <p>(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR</p> <p>(30) Priorität: 03.02.2006 EP 06101295</p> <p>(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.10.2008 Patentblatt 2008/44</p> <p>(73) Patentinhaber: BASF SE
67056 Ludwigshafen (DE)</p> | <p>(72) Erfinder:
• DECKERS, Andreas
55234 Flomborn (DE)
• SCHNEIDER, Thomas
67227 Frankenthal (DE)</p> <p>(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 619 132 US-A- 4 687 559
US-A- 4 721 526 US-A- 4 847 062
US-A- 5 254 153 US-A- 5 368 830</p> |
|--|--|

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 984 532 B1

EP 1 984 532 B1

2 Herstellung von Blausäuresalz-Lösungen (erfindungsgemäß)

[0057] Prozessführung zur Herstellung des Blausäure enthaltenden Rohgases: Beispiel A1 (Formamid-Umsatz: 98,5 %; Blausäureselektivität: 93,2 %).

5 [0058] Die Zusammensetzung des in Beispiel A1 erhaltenen Rohgases ist wie folgt (in Gew.-%): 55,5 % HCN; 38,0 % Wasser; 1,5 % Formamid; 1,7 % NH₃; 2,9 % CO₂; 0,2 % H₂; 0,2 CO.

[0059] Zur NH₃-Entfernung wird das Rohgas durch eine gekühlte (20°C) konzentrierte Schwefelsäure geleitet. Das auf diese Weise erhaltene Rohgas enthält kein nachweisbares NH₃.

10 [0060] Die Neutralisation erfolgt derart, dass das HCN enthaltende Rohgas (Temperatur des Rohgases: 100 °C) in einen 25 l-Rührbehälter geleitet wird, in dem etwa 10 l einer 40 gew.-%igen wässrigen NaOH-Lösung vorgelegt werden. Dazu werden erfindungsgemäß 30 l cyanidhaltiges Abwasser (Gehalt = 31 Gew.-ppm) aus dem Auslaugungsprozess von Golderz (Haufenlaugung, Heap-Leaching) zur weiteren Verdünnung gegeben. Während der Neutralisation bei 40°C (externe Kühlung) wird der Gehalt an freier NaOH ständig kontrolliert (Probenahme). Bei einem Überschuss von etwa 1,5 % NaOH wird die Gaseinleitung unterbrochen. Anschließend wird mit cyanidhaltigem Abwasser ein Cyanidgehalt

15 von 50 Gew.-ppm eingestellt

Säulenversuche:

[0061] Als Modell der Industriell durchgeführten Haufenlaugung dienen Säulenversuche, bei denen repräsentative

20 Proben des goldhaltigen Gesteins in Säulen gepackt und mit alkalischer Cyanid-Lösung ausgelaugt werden.

[0062] Die Laugung erfolgt jeweils über 30 Tage bei einer Flussrate von 180 ml/Tag kg Erz.

[0063] Die Säulen haben einen Innendurchmesser von 12 cm, eine Länge von 120 cm und sind jeweils mit 25 kg Erz befüllt. Das Erz wird auf eine Partikelgröße x von 0,5 ≤ x ≤ 2,5 cm gemahlen und gesiebt. Der Goldgehalt beträgt jeweils 0,5-1,5 g/t Gestein. Es werden Erze der Minen Minera Yanacocha (Versuchsnummern 1a und 2a) und Minera Nueva

25 California (Versuchsnummern 1b und 2b), Carretera Mancos km15, Distrito de Mancos, Provincia Yungay, Ancash - Peru eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

[0064] Die kumulierten %-Angaben zur Goldausbeute beziehen sich auf den Gesamtgoldgehalt der einzelnen Säulen. Der Goldgehalt wurde mittels ICP-OES (Inductively coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) auf einem Vista MPX der Firma Varian, Inc., Darmstadt bestimmt.

30

Tabelle 1

Vers.-Nr.:	Verdünnungsmittel	Cyanid-Konzentration (Gew.-ppm)	Au-Ausbeute (%)	Abwasser (Liter) nach A-Kohle	Golderz
35 1a	VE-Wasser	50	79	4,9	Yanacocha
1b	VE-Wasser	50	78	4,9	Nueva C
2a	Cyanid-Abwasser	50	79	0,6*)	Yanacocha
40 2b	Cyanid-Abwasser	50	81	0,6*)	Nueva C
45	*) Das Abwasser wird wie folgt erhalten. Der Ablauf der Säulenlaugung wird über 30 Tage gesammelt (5,2 l) und der gelöste goldhaltige Komplex wird durch einen Aktivkohle-Filter von der übrigen Flüssigkeit durch Adsorption abgetrennt. Der Ablauf der Aktivkohle Filtration (4,9 l) enthält noch ca. 30 ppm Natriumcyanid. Dieses Abwasser wird zur Herstellung von NaCN-Lösung eingesetzt. Ein Teilstrom (0,6 l) wird durch frisches VE-Wasser ersetzt, um Aufpegelungen durch Schwermetalle etc. zu vermeiden.				

Patentansprüche

50 1. Verfahren zur Herstellung von Lösungen enthaltend Wasser und mindestens ein Metallcyanid, umfassend:

(i) Umsetzung von Blausäure oder Blausäure enthaltenden Gasen mit einer Lösung enthaltend mindestens ein Metallhydroxid und/oder Metalloxid und/oder Mischoxid und Wasser;

55 (ii) gegebenenfalls Verdünnen der in Schritt (i) erhaltenen Lösung mit Wasser; wobei in Schritt (i) mindestens ein Teil des Wassers aus Abwasser gewonnen wird, das in einem Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus edelmetallhaltigen Erzen durch Cyanidlaugerei als abgereichertes Abwasser anfällt.

EP 1 984 532 B1

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das eingesetzte Abwasser von Feststoffen und/oder Schwermetallen geklärtes in der Cyanidlaugerei anfallendes abgereichertes Abwasser ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass das mindestens eine Metallhydroxid und/oder Metalloxid und/oder Mischoxid ein Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxid und/oder Erdalkalimetalloxid und/oder Erdalkalimetallmischoxid ist, bevorzugt Li-, Na-, K- oder Ca-hydroxid und/oder Ca-Oxid und/oder Ca-Mischoxid, besonders bevorzugt Na-Hydroxid oder Ca-Hydroxid und/oder Ca-Oxid und/oder Ca-Mischoxid.

10 Claims

1. A process for the preparation of solutions comprising water and at least one metal cyanide, comprising:
- (i) reaction of hydrogen cyanide or hydrogen cyanide-comprising gases with a solution comprising at least one metal hydroxide and/or metal oxide and/or mixed oxide and water;
- (ii) if appropriate, dilution of the solution obtained in step (i) with water; in step (i) at least a part of the water being obtained from wastewater which occurs as depleted wastewater in a process for extracting noble metals from noble metal-containing ores by the cyanide process.
2. The process according to claim 1, wherein the wastewater used is depleted wastewater clarified to remove solids and/or heavy metals and occurring in the cyanide process.
3. The process according to claim 1 or 2, wherein the at least one metal hydroxide and/or metal oxide and/or mixed oxide is an alkali metal or alkaline earth metal hydroxide and/or alkaline earth metal oxide and/or alkaline earth metal mixed oxide, preferably Li, Na, K or Ca hydroxide and/or Ca oxide and/or Ca mixed oxide, particularly preferably Na hydroxide or Ca hydroxide and/or Ca oxide and/or Ca mixed oxide.

Revendications

1. Procédé pour la préparation de solutions contenant de l'eau et au moins un cyanure métallique, comprenant :
- (i) la mise en réaction d'acide cyanhydrique ou de gaz qui contiennent de l'acide cyanhydrique avec une solution contenant au moins un hydroxyde métallique et/ou un oxyde métallique et/ou un oxyde mixte et de l'eau ;
- (ii) éventuellement dilution avec de l'eau de la solution obtenue dans l'étape (i), au moins une partie de l'eau dans l'étape (i) étant obtenue à partir d'eau résiduaire qui est produite en tant qu'eau résiduaire appauvrie dans un procédé pour l'extraction de métaux nobles par cyanuration à partir de minerais contenant des métaux nobles.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'eau résiduaire utilisée est de l'eau résiduaire appauvrie, produite dans la cyanuration, séparée de solides et/ou de métaux lourds.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** ledit au moins un hydroxyde métallique et/ou oxyde métallique et/ou oxyde mixte est un hydroxyde de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux et/ou un oxyde de métal alcalino-terreux et/ou un oxyde mixte de métal alcalino-terreux, de préférence l'hydroxyde de Li, Na, K ou Ca et/ou l'oxyde de Ca et/ou un oxyde mixte de Ca, de façon particulièrement préférée l'hydroxyde de Na ou l'hydroxyde de Ca et/ou l'oxyde de Ca et/ou un oxyde mixte de Ca.

EP 1 984 532 B1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 3736243 A [0008]
- US 4721526 A [0009]
- US 5368830 A [0010]
- US 4687559 A [0011]
- US 20040197256 A1 [0012] [0013]
- US 3619132 A [0012] [0014]
- US 4847062 A [0012] [0016]
- US 6162263 A [0012] [0017]
- EP 0209039 A [0030]
- DE 10138553 A [0030]
- WO 2004050587 A [0030] [0031]
- DE 102005026326 [0041]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Ullmann's Encyclopedia. Gold Alloys, and Gold Compounds, 2000 [0007]



US008038974B2

(12) **United States Patent**
Deckers et al.

(10) **Patent No.:** **US 8,038,974 B2**

(45) **Date of Patent:** **Oct. 18, 2011**

(54) **AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING
METAL CYANIDE FOR CYANIDE LEACHING
FOR THE WINNING OF GOLD AND SILVER**

(75) **Inventors:** **Andreas Deckers, Flomborn (DE);
Thomas Schneider, Frankenthal (DE)**

(73) **Assignee:** **BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen (DE)**

(*) **Notice:** **Subject to any disclaimer, the term of this
patent is extended or adjusted under 35
U.S.C. 154(b) by 0 days.**

(21) **Appl. No.:** **12/278,222**

(22) **PCT Filed:** **Jan. 22, 2007**

(86) **PCT No.:** **PCT/EP2007/050592**

**§ 371 (c)(1),
(2), (4) Date:** **Aug. 4, 2008**

(87) **PCT Pub. No.:** **WO2007/090725**

PCT Pub. Date: **Aug. 16, 2007**

(65) **Prior Publication Data**

US 2009/0039315 A1 Feb. 12, 2009

(30) **Foreign Application Priority Data**

Feb. 3, 2006 (EP) 06101295

(51) **Int. Cl.**
C01C 3/08 (2006.01)
C01C 3/02 (2006.01)
C01C 3/00 (2006.01)
C01D 3/08 (2006.01)
B01D 11/00 (2006.01)

(52) **U.S. Cl. 423/379; 423/27; 423/29; 423/179;
423/236; 423/372**

(58) **Field of Classification Search 252/182.34;
423/379, 27, 29, 179, 236, 372**
See application file for complete search history.

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,619,132 A	11/1971	Mann et al.	
4,687,559 A *	8/1987	Coburn et al.	205/560
4,721,526 A	1/1988	Elmore et al.	
4,847,062 A	7/1989	Rogers et al.	
5,254,153 A	10/1993	Mudder	
5,368,830 A	11/1994	Alfano et al.	
6,162,263 A	12/2000	Day et al.	
6,896,863 B2 *	5/2005	Rogers et al.	423/379
2004/0197256 A1	10/2004	Rogers et al.	

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

DE	37 36 243	5/1989
DE	10 2005 026 326	12/2006

* cited by examiner

Primary Examiner — Ling Choi

Assistant Examiner — Monique Peets

(74) *Attorney, Agent, or Firm* — Oblon, Spivak,
McClelland, Maier & Neustadt, L.L.P.

(57) **ABSTRACT**

The present invention relates to solutions comprising water and at least one metal cyanide, at least a part of the water being obtained from wastewater which occurs as depleted wastewater in a process for extracting noble metals from noble metal-containing ores by the cyanide process, the process for the preparation of solutions according to the invention and to the use of the solutions according to the invention in a process for extracting noble metals from noble metal-containing ores by the cyanide process, to a process for extracting noble metals from noble metal-containing ores by the cyanide process, wherein the solution according to the invention is used, and to the use of depleted wastewater occurring in the extraction of noble metals from noble metal-containing ores by the cyanide process to the preparation of solutions comprising water and at least one metal cyanide.

10 Claims, No Drawings

US 8,038,974 B2

9

ing to the invention, 30 l of cyanide-containing wastewater (content=31 ppm by weight) from the process for leaching gold ore (heap leaching) are added to this for further dilution. During the neutralization at 40° C. (external cooling), the content of free NaOH is constantly monitored (sampling). At an excess of about 1.5% of NaOH, the introduction of gas is stopped. The cyanide content of 50 ppm by weight is then established with cyanide-containing wastewater.

Column Experiments:

Column experiments in which representative samples of the gold-containing rock are packed in columns and leached with alkaline cyanide solutions serve as a model of the heap leaching carried out industrially.

The leaching is effected in each case over 30 days at a flow rate of 180 ml per day per kg of ore.

The columns have an internal diameter of 12 cm, and a length of 120 cm and are filled in each case with 25 kg of ore. The ore is milled to a particle size x of $0.5 \leq x \leq 2.5$ cm and is sieved. The gold content is in each case 0.5-1.5 g/t of rock. Ores from the Minera Yanacocha (experiment numbers 1a and 2a) and Minera Nueva Calif. (experiment numbers 1b and 2b) mines, Carretera Mancos km 15, Distrito de Mancos, Provincia Yungay, Ancash, Peru, are used. The results are summarized in table 1.

The cumulative % data for the gold yield relate to the total gold content of the individual columns. The gold content is determined by means of ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) on a Vista MPX from Varian, Inc., Darmstadt.

TABLE 1

Expt. No.	Diluent	Cyanide concentration (ppm by weight)	Au yield (%)	Wastewater (liters) after active carbon	Gold ore
1a	Demineralized water	50	79	4.9	Yanacocha
1b	Demineralized water	50	78	4.9	Nueva C
2a	Cyanide wastewater	50	79	0.6*	Yanacocha
2b	Cyanide wastewater	50	81	0.6*	Nueva C

*The wastewater is obtained as follows. The outflow of the column leaching is collected over 30 days (5.2 l) and the dissolved gold-containing complex is separated by means of an active carbon filter from the remaining liquid by absorption. The outflow of the active carbon filtration (4.9 l) still comprises about 30 ppm of sodium cyanide. This wastewater is used for the preparation of NaCN solution. A part-stream (0.6 l) is replaced by fresh demineralized water in order to avoid increases in concentrations due to heavy metals, etc.

10

We claim:

1. A process for the preparation of solutions comprising water and at least one metal cyanide comprising:

(i) reacting hydrogen cyanide or hydrogen cyanide-containing gasses with a solution comprising at least one metal hydroxide and/or metal oxide and/or mixed oxide and water; and

(ii) diluting the solution obtained in step (i) with water;

wherein in step (i) at least a part of the water is obtained from wastewater which occurs as depleted wastewater in a process for extracting noble metals from noble metal-containing ores by the cyanide process.

2. The process according to claim 1, wherein the wastewater used is depleted wastewater clarified to remove solids and/or heavy metals and occurring in the cyanide process.

3. The process according to claim 1, wherein the at least one metal hydroxide and/or metal oxide and/or mixed oxide is an alkali metal or alkaline earth metal hydroxide and/or an alkaline earth metal oxide and/or an alkaline earth metal mixed oxide.

4. The process according to claim 3, wherein the at least one alkali metal or alkaline earth metal hydroxide and/or alkaline earth metal oxide and/or alkaline earth metal mixed oxide is Li, Na, K or Ca hydroxide and/or Ca oxide and/or Ca mixed oxide.

5. The process according to claim 4, wherein the at least one Li, Na, K or Ca hydroxide and/or Ca oxide and/or Ca mixed oxide is Na hydroxide or Ca hydroxide and/or Ca oxide and/or Ca mixed oxide.

6. The process according to claim 1, wherein in step (i) at least a part of the water is fresh water.

7. The process according to claim 6, wherein the fresh water is selected from the group consisting of tap water, river water and demineralized water.

8. The process according to claim 1, wherein in step (i) a reaction temperature is in a range of from 5 to 100° C.

9. The process according to claim 1, wherein step (i) and step (ii) are carried out in an ore mine.

10. The process according to claim 6, wherein the water obtained from wastewater is 10 to 90% by weight, based on the total amount of water in step (i).

* * * * *